PROPIEDADES QUÍMICAS, FISICOQUÍMICAS Y REOLÓGICAS DE MASAS Y HARINAS DE MAÍZ NIXTAMALIZADO

CHEMICAL, PHYSICOCHEMICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF MASAS AND NIXTAMALIZED CORN FLOUR

Luis A. **Bello-Pérez**[1,2], Perla **Osorio-Díaz**[1], Edith **Agama-Acevedo**[3], Carmen **Núñez-Santiago**[1] y Octavio **Paredes-López**[4]

[1]Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del IPN. Apartado Postal 585. 45000. Yautepec, Morelos, México. Tel.: 52 735 3942020, Fax: 52 735 3941896 (labellop@ipn.mx). [2]Instituto Tecnológico de Acapulco. Av. Instituto Tecnológico s/n crucero Cayaco-Puerto Marqués. 39905. Acapulco, Guerrero, México. Fax: 52 744 461887. [3]Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Aplicada del IPN. km 14.5 Carr. Puerto Industrial. 89600. Altamira, Tamaulipas, México. [4]Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN. Apartado postal 623. 45000. Irapuato, Guanajuato, México.

RESUMEN

El ritmo acelerado de vida hace más necesario consumir harinas de maíz nixtamalizado (HMN), ya que se presentan en una forma más accesible al consumidor, pero las características de las tortillas elaboradas con las HMN son diferentes a las tradicionales. Se estudiaron masas elaboradas en tortillerías y HMN en su composición química, capacidad de retención de agua (CRA), gelatinización, retrogradación, difracción de rayos X y comportamiento reológico. Las masas y HMN presentaron una composición química similar. Para los carbohidratos solubles, la CRA, la temperatura y entalpía de gelatinización se encontraron diferencias entre masas y HMN. Las masas tuvieron mayor contenido de carbohidratos solubles y menor CRA que las HMN. De igual manera, las HMN mostraron menor temperatura y entalpía de gelatinización que las masas. Estos resultados se corroboraron por el análisis de difracción de rayos X; por ejemplo las HMN tuvieron un menor grado de cristalinidad que las masas. La entalpía de fusión en las masas y HMN retrogradadas tendieron a incrementarse con el tiempo de almacenamiento. Estos resultados se asociaron con el perfeccionamiento de los cristales durante la retrogradación del almidón; por ejemplo, la recristalización del almidón gelatinizado se lleva a cabo como un proceso que depende del tiempo.

Palabras clave: Almidón, calorimetría diferencial de barrido, harina nixtamalizada, maíz, masa, reología.

ABSTRACT

Due to the accelerated rhythm of life, it has become necessary the consumption of nixtamalized corn flours (NCF), since they are more accesible to the consumer. However, the characteristics of the tortillas elaborated with NCF are different to the traditionals. Commercial masas and NCF were investigated for chemical composition, water retention capacity (WRC), gelatinization, retrogradation, X-ray diffraction and rheological behavior. Masas and NCF presented similar chemical composition. The soluble carbohydrate, WRC, temperature and entalphy of gelatinization showed different values between masas and NCF. The masas showed higher soluble carbohydrates and lower WRC than NCF. Likewise, NCF had lower temperature and enthalpy of gelatinization than masas. These results were corroborated by X-ray diffraction analysis, i.e., a lower degree of cristallinity was obtained in NCF than in masas. The melting enthalpy in retrogradated samples of both masas and NCF, had a tendency to increase with storage time. These results were associated to crystallities perfection during starch retrogradation, i.e., re-crystallization of gelatinized starch occurs as a time dependent process.

Key words: Starch, differential scanning calorimetry, nixtamalized corn flour, maize, masa, rheology.

INTRODUCCIÓN

La nixtamalización del maíz es un proceso muy antiguo desarrollado por los aztecas, el cual todavía se utiliza para producir tortillas de buena calidad y otros productos alimenticios (por ejemplo pozole). Después de cocer el maíz con la cal, el producto obtenido, llamado nixtamal, se lava con agua para

Recibido: Marzo, 2001. Aprobado: Abril, 2002.
Publicado como ARTÍCULO en Agrociencia 36: 319-328. 2002.

INTRODUCTION

Maize nixtamalization is an ancient process developed by the Aztecs, and it is still used to produce tortillas of good quality and other food products (such as hominy). After cooking the corn in the lime, the resulting product, called nixtamal, is washed with water to eliminate the excess of lime. The nixtamal is grounded in stone grind mills to obtain a soft dough known as masa. The dough is used to produce tortillas, which are the principal source of calories, proteins, and calcium for low-income people (Campus-Baypoli *et al*., 1999). Currently, consumption of tortillas and its derivatives is very popular in developed countries (e.g.

eliminar el exceso de cal, éste se moltura en molinos de piedra para obtener una pasta suave y cohesiva conocida como masa. La masa es utilizada para producir tortillas, las cuales son la principal fuente de calorías, proteínas y calcio para la población de bajos recursos económicos (Campus-Baypoli *et al.,* 1999). Actualmente, el consumo de tortillas y sus productos derivados son muy populares en países desarrollados (por ejemplo, Estados Unidos de Norteamérica), los cuales son consumidos con diferentes platillos (Yau *et al*., 1994). Sin embargo, la producción industrial de masa no sigue las condiciones tradicionales de nixtamalización, por lo que se obtienen tortillas cuya textura y estabilidad durante el almacenamiento son de menor calidad comparadas con las obtenidas en forma casera o con procesos a menor escala, como es el caso de las tortillerías de México.

La masa obtenida es una mezcla constituida por los polímeros del almidón (amilosa y amilopectina) mezclados con gránulos de almidón parcialmente gelatinizados, gránulos intactos, partes de endospermo y lípidos. Todos estos componentes forman una malla compleja heterogénea dentro de una fase acuosa continua (Gómez *et al*., 1987). Además, la reasociación de la amilosa y amilopectina, que depende del tiempo y la temperatura, modifica constantemente el contenido total de agua (Pflugfelder *et al*., 1988) y su distribución dentro de esta matriz. Este proceso tiene la mayor repercusión en las propiedades reológicas y de textura de los productos elaborados a partir de masa. A pesar de esta complejidad, se ha avanzado en el entendimiento del proceso de nixtamalización y sus efectos en el grano de maíz (Rooney y Suhendro, 1999). La cal actúa en los componentes de la pared celular del grano de maíz y convierte la hemicelulosa en gomas solubles. De esta forma, el tratamiento térmico-alcalino gelatiniza el almidón, saponifica parte de los lípidos, libera la niacina y solubiliza parte de las proteínas que rodean los gránulos de almidón. Adicionalmente, debido al pH las cadenas de glucosa a partir de la amilosa y la amilopectina se cargan, lo cual ayuda a disminuir la retrogradación. De cualquier manera, para unir todos estos eventos y producir una masa de alta calidad, tanto la nixtamalización como la molienda del nixtamal deben ser óptimos (Rooney y Suhendro, 1999).

Durante la nixtamalización, pequeñas cantidades de gránulos de almidón son gelatinizados y la mayor gelatinización se debe a la fricción durante la molienda, durante la cual también se dispersan parcialmente los gránulos hinchados dentro de la matriz, los que actúan como un pegamento que mantiene unidas las partículas de masa. Mucho almidón gelatinizado (debido a un cocimiento excesivo) produce una masa pegajosa que es difícil de manejar. Por otro lado, poco cocimiento

United States of America), where such products are consumed in different types of dishes (Yau *et al*., 1994). However, industrial production of corn dough does not follow traditional nixtamalization conditions. Therefore, the resulting tortillas have lower quality in their texture and storage stability when compared to tortillas produced at home or in smaller scale production units, known as "tortillerías" in México.

The corn dough obtained is a mixture consisting of starch polymers (amylose and amylopectin) mixed with partially gelatinized starch and intact granules, endosperm parts, and lipids. All these components form a heterogeneous complex matrix within a continuous aqueous phase (Gómez *et al*., 1987). Furthermore, reassociation of amylose and amylopectin, dependent on time and temperature, constantly modify the total water content (Pflugfelder *et al*., 1988) and its distribution within this matrix. This process has the greatest repercussion in rheological and texture properties of products made from the dough. In spite of this complexity, there have been advances in understanding the nixtamalization process and its effects in maize grain (Rooney and Suhendro, 1999). The lime acts on the grain's cell wall components, and it converts hemicellulose into soluble gums. In this way, the thermic-alkaline treatment gelatinizes the starch, saponifies part of the lipids, releases niacin, and solubilizes part of the proteins that surround starch granules. Additionally, due to pH conditions, the glucose chains from amylose and amylopectin become charged, which helps to slow retrogradation. Nevertheless, to unite all these events and produce high quality dough, both nixtamalization and grinding must be carried out optimally (Rooney and Suhendro, 1999).

During nixtamalization, small amounts of starch granules are gelatinized, and most gelatinization is due to friction at grinding, which also disperses partially swollen granules into the matrix that acts as a glue, holding the dough particles. A lot of gelatinized starch (due to overcooking), produces a sticky dough, making it difficult to handle. On the other hand, undercooking generates non-cohesive dough that produces tortillas of poor texture. However, grinding, by itself, cannot be used to gelatinize the starch in poorly nixtamalized maize (Rooney and Suhendro, 1999). In fact, this is the main difference between traditional and industrial nixtamalization, the latter used for the production of nixtamalized corn flours (NCF). The highly hydrated nature of nixtamal in dough production eases the release of starch granules from the protein matrix during grinding. By contrast, NCF's are obtained by milling nixtamal with low moisture content, which does not allow the release of starch granules from other components in the maize grain. Consequently, particles of NCF are quite different from those of fresh corn

produce una masa sin cohesividad que da origen a tortillas de textura inadecuada. Sin embargo, la molienda por sí misma no puede ser utilizada para gelatinizar el almidón en un nixtamal que no fue bien cocido (Rooney y Suhendro, 1999). Ésta es la principal diferencia entre la masa obtenida con el proceso tradicional y la usada para elaborar harinas de maíz nixtamalizado (HMN). La naturaleza altamente hidratada del nixtamal en la producción de masa facilita la liberación de los gránulos de almidón durante la molienda a partir de la matriz proteínica. En el caso de las HMN, éstas son obtenidas por molienda utilizando nixtamal con bajo contenido de humedad, lo que no permite la liberación de los gránulos de almidón a partir de los otros componentes presentes en el grano de maíz. En consecuencia, las partículas de las HMN son diferentes a las de las masas. Las partículas de las masas tienen cantidades significativas de gránulos libres de almidón con bajo contenido de proteína, mientras en las HMN las partículas tienen una cantidad de almidón y proteínas similar a la presente en el endospermo del grano de maíz (Gómez *et al.,* 1991).

La ventaja práctica de utilizar HMN es que únicamente se debe rehidratar con agua para obtener la masa, la cual es moldeada y cocida para obtener las tortillas. Esto reduce considerablemente el costo de mano de obra, la inversión para equipo, los problemas asociados con la adquisición del grano de maíz y la generación de desechos durante la elaboración del nixtamal. Por esto, la producción de HMN se ha incrementado significativamente en los últimos 10 años. Las dos compañías más grandes de México han expandido sus operaciones a Estados Unidos, Centroamérica y Europa. Además, se ha estudiado la calidad de las HMN utilizando diferentes métodos, los cuales usan cocimiento por lotes, reposo y molienda (Almeida-Domínguez *et al*., 1996).

Las desventajas del uso de HMN son su mayor precio, el sabor y la textura de las tortillas, comparadas con la masa, por ello los productores de HMN intentan optimizar los procesos con mejoras en la calidad. Aunque las características fisicoquímicas de las HMN producidas industrialmente son más consistentes, pequeñas variaciones en el proceso afectan significativamente la calidad de los productos elaborados con éstas. Entre las principales propiedades fisicoquímicas asociadas con la funcionalidad de las HMN están la distribución del tamaño de partícula, pH, la capacidad de absorción de agua y la reología de las masas (Figueroa *et al*., 1997; Campus-Baypoli *et al*., 1999).

Con base en lo anterior, el objetivo de este trabajo fue comparar algunas propiedades químicas, fisicoquímicas y reológicas de masas obtenidas de tortillerías y HMN comerciales.

dough. Fresh dough particles, have significant quantities of free starch granules containing low protein content, while NCF have particles containing starch and protein levels similar to those present in the original endosperm of maize grain (Gómez *et al*., 1991).

The practical advantage of using NCF is that one only needs to re-hydrate the flour to obtain the dough, which is then molded and cooked to obtain tortillas. This greatly reduces labor costs, investment on equipment, problems associated with maize acquisition, and wastewater generation during nixtamalization. For this reason, NCF production has increased significantly in the last 10 years. The two largest companies in México have expanded their operations to the United States, Central America, and Europe. Furthermore, researchers have studied the quality of NCF using different methods, among others: cooking by batches, repose, and grinding (Almeida-Domínguez *et al*., 1996).

Disadvantages in the use of NCF are its high price, and differences in tortilla flavor and texture in comparison with fresh dough. For this reason NCF producers try to optimize production processes along with improvements in quality. Although physicochemical characteristics of industrially produced NCF are more consistent, small variations in the process significantly affect the quality of products made with them. Some of the main physicochemical properties associated with NCF's functionality are particle size distribution, pH, water absorption capacity, and the rheology of the dough (Figueroa *et al*., 1997; Campus-Baypoli *et al*., 1999).

Within this framework, the objective of this work was to compare some chemical, physicochemical and rheological properties between fresh dough obtained from tortillerías and commercial NCF's.

Materials and Methods

Preparation of samples

Ten different corn doughs from several commercial tortilla producers were used, which were labeled with letters A to J, and two types of commercial flour HMN A (NCF produced by MASECA, León, Guanajuato, México) and HMN B (NCF produced by MINSA, Tlanepantla, México). Traditional nixtamalization (control dough) took place in the laboratory to obtain dough prepared under controlled conditions. In order to do so, commercial maize was used, added lime (1 % p/p) used for commercial nixtamalization, and cooked for 1 h; later the nixtamal was milled in a commercial grinder. Doughs were dried at 45 °C for 24 h, then ground in a mortar and sifted in a 50-mesh U.S. (opening of the mesh 0.3 mm). Maize flours were sifted in the same way. Both fresh dough and maize flour were stored at ambient temperature in closed jars. The chemical reactives used were Sigma, Merck (Darmstadt, Germany) and Baker (México, D. F.).

Materiales y Métodos

Preparación de las muestras

Se utilizaron diez masas diferentes compradas en diversas tortillerías y se denominaron con las letras A a la J. Se adquirieron dos tipos de harinas comerciales, las cuales se denominaron HMN A y HMN B (MASECA, León, Guanajuato, México; MINSA, Tlanepantla, México, respectivamente). Se realizó el proceso de nixtamalización tradicional (masa testigo) en el laboratorio para obtener una masa preparada en condiciones controladas. Para esto se utilizó maíz comercial, se adicionó cal (1 % p/p) utilizada para nixtamalización comercial y se coció durante 1 h; posteriormente se molió el nixtamal en un molino comercial. Las masas se secaron a 45 ºC durante 24 h, molidas en un mortero y tamizadas en malla 50 (abertura de la malla 0.3 mm) U.S. Las harinas de maíz se tamizaron de igual manera. Ambas se almacenaron a temperatura ambiente en frascos cerrados. Los reactivos utilizados fueron Sigma, Merck (Darmstadt, Germany) y Baker (México, D. F.).

Composición química

La humedad se determinó utilizando el método 925.10 de la AOAC (AOAC, 1990). Cenizas, proteínas y grasa se midieron de acuerdo con los métodos 08-01, 46-13 y 30-25 de la AACC (AACC, 2000). Los carbohidratos solubles se midieron de la siguiente manera: se preparó una dispersión de masa (1 % p/p) en un matraz Erlenmeyer y se calentó en un baño de agua a ebullición por 30 min con agitación cada 5 min. La suspensión fue centrifugada (5000xg durante 10 min), se midió el volumen del sobrenadante y se tomaron alícuotas para medir el contenido de carbohidratos totales (Dubois *et al*., 1956).

Propiedades fisicoquímicas

La capacidad de retención de agua (CRA) se determinó utilizando el método de Bryant y Hamaker (1997). Se pesaron 0.25 g de muestra y se adicionaron 5 mL de agua desionizada en un tubo de centrífuga previamente pesado. Los tubos se calentaron a temperaturas de 60, 70, 80 y 90 ºC durante 15 min con agitación cada 5 min. Posteriormente los tubos se centrifugaron (1000xg durante 15 min) y se separó el sobrenadante inclinando los tubos durante 10 min a 45º. Los tubos se pesaron y el aumento en peso se utilizó para calcular la CRA en porcentaje.

El estudio de calorimetría diferencial de barrido se hizo con un equipo TA Instruments modelo 2010 (TA Instruments, New Castle, DE), el cual fue previamente calibrado con indio. Se pesaron 2 mg de muestras directamente en las charolas de aluminio, se adicionó agua desionizada con una microjeringa para obtener una suspensión entre 65 y 75 % (p/p) de humedad (base seca). Después de sellar las charolas de aluminio con la muestra se dejaron equilibrar (15 min) a temperatura ambiente y se calentaron en el equipo desde 30 a 120 ºC a una velocidad programada de 10 ºC min^{-1}. En todas las corridas se utilizó una charola vacía como referencia. Para el estudio de retrogradación las muestras se gelatinizaron como se describió y después fueron almacenadas durante 24, 48 y 72 h a 4 ºC. Luego, las charolas se dejaron

Chemical composition

Moisture content was determined using method 925.10 of AOAC (AOAC, 1990). Ashes, proteins and fat were measured with methods 08-01, 46-13, and 30-25 of AACC (AACC, 2000). Soluble carbohydrates were determined as follows: a dough dispersion (1% w/w) was prepared in a flask and then heated in boiling water for 30 min, stirring every 5 min. The suspension was then centrifuged (5000xg for 10 min), and the volume of the supernatant measured, determining total soluble carbohydrates in aliquots (Dubois *et al*., 1956).

Physicochemical properties

Water retention capacity (WRC) was determined according to the method of Bryant and Hamaker (1997). Five ml of deionized water were added to a 0.25-g sample in previously weighed centrifuge tubes. The tubes were heated either at 60, 70, 80, or 90 ºC for 15 min, stirring every 5 min. Later, the tubes were centrifuged (1000xg for 15 min). The supernatant was separated by placing the tubes for 10 min at a 45° angle. The tubes were weighted, and the increase in weight was used to calculate WRC as a percentage.

Differential scanning calorimetry measurements were performed with a TA Instruments model 2010 (TA Instruments, New Castle, DE) previously calibrated with indium. Samples (2 mg) were weighed directly into DSC aluminum trays, and deionized water was added with a micro-syringe to obtain a solid suspension with 65 to 75% (w/w) water content (dry basis). After sealing the pans, with the samples inside them, they were left to reach equilibrium (15 min) at room temperature, and then heated in the device from 30 to 120 ºC at a programmed speed of 10 ºC min^{-1}. For each run, an empty pan was used for reference. For the sample retrogradation analysis, samples were gelatinized, as previously described, and later stored for either 24, 48, or 72 h at 4 ºC. Afterwards, the pans were left to reach equilibrium 1 h at room temperature and then heated again in the calorimeter under the same conditions (30 to 120 ºC at 10 ºC min^{-1}).

X-ray diffraction patterns were obtained in a Rigaku D-MAX-2200 difractometer (Tokio, Japan) with the following operating conditions: CuK radiation; voltage of 40 KV, chart speed of 10 mm/2θ/min, and a running rate of 2θ/min.

The rheological profile was determined in pastes made with a fixed dough and HMN concentration, obtaining tests at 10 and 15% of total solids. The pastes were made adding dough to 100 mL of deionized water, considering the weight of the former on a dry basis. The incorporation was made at 30 ºC, and was heated to a rate of 1.5 ºC min^{-1} until reaching 80 ºC, maintaining the sample at this temperature by 10 min, later the paste was cooled to 60 ºC at a rate of 1.5 ºC min^{-1}.

Viscosity was determined in a cone and plate geometry (1 cm of diameter and angle of 1°) rotational Haake RV-20 viscometer. Two consecutive sweep cycles from 0 to 3000 s^{-1} were made, and data were taken later from a final cycle varying from 3200 to 24 s^{-1} completing a total test time of 12 min.

equilibrar 1 h a temperatura ambiente y se calentaron en el calorímetro en las mismas condiciones (30 a 120 ºC a 10 ºC min^{-1}).

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Rigaku D-MAX-2200 (Tokio, Japan) con las siguientes condiciones de operación: radiación de CuK, voltaje de 40 KV, velocidad de graficación de 10 mm/2θ/min y velocidad de corrida de 2θ/min.

El perfil reológico se determinó en pastas elaboradas a partir de una concentración fija de masa y HMN, obteniendo pruebas a 10 y 15% en sólidos totales. Las pastas se elaboraron adicionando la masa respectiva en 100 mL de agua desionizada, considerando el peso de la primera en base seca. La incorporación se realizó a 30 ºC, y se calentó a una velocidad de 1.5 ºC min^{-1} hasta llegar a 80 ºC, manteniendo la muestra a esta temperatura por 10 min; posteriormente se enfrió a 60 ºC a una velocidad de 1.5 ºC min^{-1}.

La viscosidad se determinó en un viscosímetro rotacional Haake RV-20 con una geometría de cono y plato (1 cm de diámetro y un ángulo de 1º). Se realizaron dos ciclos de barrido consecutivos de 0 a 3000 s^{-1} y posteriormente se tomaron los datos mediante un ciclo final de 3200 a 24 s^{-1} completando un tiempo total de 12 min durante la prueba.

Análisis estadístico

Los resultados obtenidos se sometieron a un análisis de varianza con un criterio de clasificación utilizando el programa Sigmastat, versión 2.1 (Fox *et al*., 1995).

Resultados y Discusión

La humedad (6.7, 7.0 y 10.4 %) de tres de las masas deshidratadas fue similar a la reportada previamente para HMN (8.0 a 11.7 %; Almeida-Dominguez *et al*., 1996); las tres masas restantes tuvieron valores entre 3.6 y 4.1 %. En general, las masas tuvieron valores de humedad y pH más bajos que las HMN. Sin embargo, la humedad entre las masas fue diferente ($p \leq 0.05$) (únicamente las muestras A y E no fueron significativamente diferentes entre sí, y fueron diferentes ($p \leq 0.05$) a las otras muestras), lo que mostró que las tortillerías utilizan diferentes condiciones durante el proceso de nixtamalización. De igual manera, las diferencias en el pH entre masas (5.0 a 5.7) y HMN (6.6 y 7.3) mostraron que se usaron diferentes condiciones en la nixtamalización. Un pH alto se puede obtener incrementando la concentración de cal durante el cocimiento o reduciendo el número de lavados del nixtamal. Generalmente en las tortillerías el nixtamal se lava varias veces, lo que produce masas con pH más bajos que las HMN. También, la masa fresca se fermenta rápidamente produciendo ácido que disminuye el pH. La concentración de proteína de las masas y HMN variaron entre 7.5 y 9.0 %, similar al intervalo (6.7 a 11.6 %) reportado por Almeida-Domínguez *et al*. (1996). La concentración de lípidos en las masas se situó entre 3.7

Statistical analysis

The results obtained were submitted to an analysis of variance with one classification criterion, using Sigma Stat, program ver. 2.1 (Fox *et al*., 1995).

Results and Discussion

The moisture (6.7, 7.0 and 10.4 %) of three of the dehydrated doughs was similar to that previously reported for NCF (8.0 to 11.7 %; Almeida-Dominguez *et al*., 1996); the other three had moisture values between 3.6 and 4.1 %. In general, the doughs had moisture and pH values lower than NCFs (HMN A and HMN B). However, moisture between doughs was different ($p \leq 0.05$) (only samples A and E were not significantly different between them, and they were different ($p \leq 0.05$) to the other samples), this showed that tortilla producers use different conditions during the process of nixtamalization. Likewise, differences in pH values between doughs (5.0 to 5.7) and NCFs (6.6 and 7.3) showed that different conditions in nixtamalization processes were used. A high pH may be obtained by increasing the lime concentration at cooking, or reducing the number of nixtamal washes. In general, nixtamal gets washed several times at tortillerias, this produces doughs with pH lower than NCFs. Also, fresh dough is quickly fermented, producing acid that reduces pH. Protein concentration in doughs and NCFs varied between 7.5 and 9.0 %, an interval similar to that reported (6.7 to 11.6 %) by Almeida-Domínguez *et al*. (1996). Lipid concentration for doughs varied between 3.7 and 5.7 %, and concentration for NCFs varied between 5.6 and 5.7 %. Values for ash content were not significantly different ($p \leq 0.05$) between doughs and NCFs.

In general, doughs had a higher quantity of soluble carbohydrates than NCFs. The only one that had a content of soluble carbohydrates similar to NCFs was dough F, which also had the lowest pH (5.0±0.0), which was probably caused by more washing of the nixtamal during its preparation.

Water Retention Capacity (WRC) for samples studied at different temperatures are shown in Figure 1. Generally, as the temperature increased, values of WRC also increased, and NCFs showed the highest values. The quality of NCFs was related to WRC, which is a way of evaluating their functionality. When using NCFs, tortillas are made by rehydrating the flour to obtain the dough; then, the dough is shaped and cooked. Drying is a critical factor during the production of NCFs with appropriate WRC, because a long period of drying breaks starch chains; thus generating short chains which retain a higher number of water molecules (Almeida-Domínguez *et al*., 1996). However, Campus-Baypoli *et al*. (1999) reported

y 5.7 % y para las HMN entre 5.6 y 5.7 %. En el caso del contenido de cenizas los valores de las masas y las HMN no fueron significativamente diferentes ($p \leq 0.05$).

En general, las masas tuvieron una mayor cantidad de carbohidratos solubles que las HMN. Sólo la masa F presentó un contenido similar de carbohidratos solubles que las HMN, y esta muestra también tuvo el pH más bajo (5.0±0.0), lo cual probablemente se debe a un mayor lavado del nixtamal durante su preparación.

La Capacidad de Retención de Agua (CRA) para las muestras estudiadas con las diferentes temperaturas se muestra en la Figura 1. En general, conforme la temperatura se incrementó, los valores de CRA se elevaron, y las HMN presentaron los valores más altos. La calidad de las HMN está relacionada con la CRA, la cual es una forma de medir su funcionalidad. En el caso de las HMN las tortillas se elaboran simplemente rehidratándolas para obtener la masa, dándoles forma y cociéndolas. Durante la producción de las HMN el secado es un factor crítico para producirlas con una CRA apropiada, porque un tiempo de secado largo rompe las cadenas del almidón y genera cadenas cortas que retienen mayor número de moléculas de agua (Almeida-Dominguez *et al*., 1996). Sin embargo, Campus-Baypoli *et al*. (1999) reportaron que con un excesivo calentamiento, los gránulos de almidón pierden su estructura e integridad formando una pasta gelatinizada con mayor índice de absorción de agua. Con esto se pueden obtener masas con mayor adhesividad lo cual dificulta su manejo durante la elaboración de las tortillas.

Las temperaturas y entalpías de gelatinización de las masas y HMN (Cuadro 1) fueron diferentes (Tukey, $p \leq 0.05$). La temperatura de gelatinización fue más alta para la masa testigo y la masa J, y más baja para la HMN B, pero

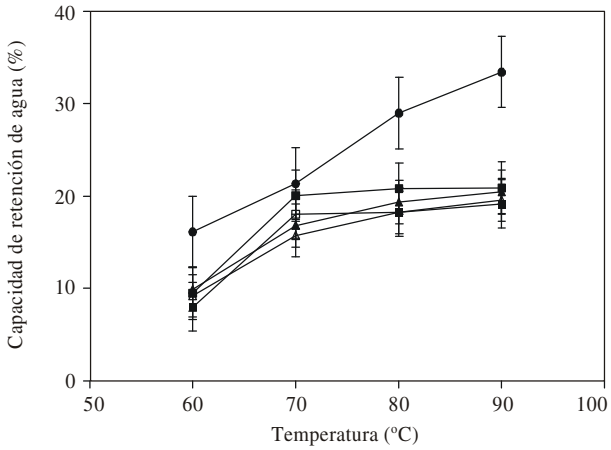

Figura 1. Capacidad de retención de agua (%) de masas: □, A; △, B; ●, D; ■, F; y harina de maíz nixtamalizado HMN A, ▲.

Figure 1. Water retention capacity (%) of doughs: □, A; △, B; ●, D; ■, F; and nixtamalized corn flour (NCF): A, ▲.

that, by excessive heating, starch granules lose their structure and integrity, forming a gelatinized paste with higher water absorption index. This can result in stickier doughs, which are difficult to handle during the elaboration of tortillas.

Gelatinization temperatures and enthalpies were different ($p \leq 0.05$) between doughs and NCFs (Table 1). Gelatinization temperature was highest for the control and J doughs, and lower for the nixtamalized corn flour HMN B, but, in general, doughs had greater gelatinization temperatures. Gelatinization enthalpies were highest for doughs, and the control dough had the highest value, indicating that laboratory controlled conditions produce dough with a smaller degree of gelatinization compared to doughs from tortilla producers. Low gelatinization enthalpy values in the NCF's suggest more severe processing conditions, because a drastic thermal treatment produces starch gelatinization with a higher degree of disorganization; for this reason, when samples were treated in the differential scanning calorimeter only a small endotherm was found. Furthermore, the much lower enthalpy values in NCFs indicate that, as result of processing conditions, starch becomes more gelatinized in NCFs than in doughs.

Doughs showed type A X-ray diffraction patterns (data not shown). However, due to effect of nixtamalization on starch gelatinization, the peaks were wider and less defined, as those presented by starches that have not undergone thermal treatment. As mentioned before, conditions for production of NCFs are more severe, provoking higher starch gelatinization. Therefore, NCFs only showed a few small peaks

Cuadro 1. Análisis térmico de gelatinización de masas y harinas de maíz nixtamalizado (HMN)†.

Table 1. Thermal analysis of gelatinization of doughs and nixtamalized corn flour (NCF)†.

Muestra	Temperatura de gelatinización (°C)	Entalpía de gelatinización (J/g)
Masa testigo	78.1 ± 0.7[a]	14.7 ± 1.0[a]
Masa:A	73.8 ± 0.2[b]	10.0 ± 0.7[b]
B	74.3 ± 0.3[c]	7.9 ± 0.4[c]
C	73.2 ± 0.2[d]	6.8 ± 0.3[d]
D	75.2 ± 0.3[e]	6.3 ± 0.4[d]
E	75.3 ± 0.4[e]	8.3 ± 0.3[c]
F	73.1 ± 0.2[d]	7.2 ± 0.4[e]
G	76.5 ± 0.8[e,f]	5.5 ± 0.8[d]
H	76.0 ± 0.2[e,f]	9.5 ± 0.7[b]
I	76.3 ± 0.5[e,f]	8.8 ± 1.0[b,c]
J	78.0 ± 0.2[a]	9.5 ± 0.7[b,c]
HMN:A	73.6 ± 0.3[b,d]	2.3 ± 0.2[f]
B	70.7 ± 0.7[g]	3.9 ± 0.4[g]

† Valores con las misma letra dentro de las columnas no fueron significativamente diferentes (Tukey, p=0.05).

en general las masas tuvieron temperaturas mayores. La entalpía de gelatinización fue más alta en las masas, y la masa testigo tuvo el valor mayor, lo cual indica que las condiciones controladas en el laboratorio producen una masa con menor grado de gelatinización que las empleadas en las tortillerías. Valores bajos de entalpía de gelatinización (en las HMN) sugieren condiciones de procesamiento más severas, porque un tratamiento térmico drástico produce gelatinización del almidón con mayor grado de desorganización; por esta razón, al tratar las muestras en el calorímetro diferencial de barrido sólo se encontró una endoterma pequeña. Además, los valores mucho más bajos de la entalpía en las HMN indican que como resultado de las condiciones de procesamiento, el almidón está más gelatinizado que en las masas.

Las masas mostraron un patrón de difracción de rayos X del tipo A (datos no mostrados). Sin embargo, debido al efecto de la nixtamalización sobre la gelatinización del almidón, los picos fueron más amplios y no bien definidos como los presenta un almidón que no ha sido sometido a un tratamiento térmico. Como se mencionó, las condiciones para la producción de las HMN son más severas, lo cual provoca una mayor gelatinización del almidón. Por lo tanto, las HMN sólo mostraron unos picos pequeños asociados con el patrón de difracción de rayos X tipo A. Estos resultados corroboran las condiciones de procesamiento más drásticas para la producción de las HMN, disminuyendo su entalpía de gelatinización e incrementando la CRA.

Los resultados de retrogradación del almidón mediante el análisis térmico se muestran en el Cuadro 2. Con la excepción de las masas B, D y G, la T_p mostró una tendencia a incrementar cuando aumentó el tiempo

associated with type A X-ray diffraction standards. These results corroborate the more drastic processing conditions in the production of NCFs, resulting in a reduction of their gelatinization enthalpy and an increase in their WRC.

Results from measuring starch retrogradation by thermal analysis are shown in Table 2. With the exception of doughs B, D, and G, peak temperatures (T_p) showed a trend to increase as storage time increased. This increase was more evident with fusion enthalpy. Jouppila *et al*. (1996) obtained similar results. Recrystallization of gelatinized starch (for example, amorphous material) occurs as a process that depends on time and temperature; in the same way, moisture content affects the speed and the magnitude of recrystallization (Miles *et al*., 1985). During the elaboration of tortillas water is added to NCF to make dough, but, as mentioned before, NCFs retain more water than tortilleria doughs, producing more hydrogen bonds between starch chains, and increasing retrogradation. Furthermore, during retrogradation, imperfect crystals are developed from the reassociation of amylose and amylopectin (Paredes-López *et al*., 1994). Jouppila *et al*. (1996) report that perfection of crystals is a direct function of temperature and storage period. The degree of gelatinization was different between doughs and NCFs. Therefore, an increase in T_p and enthalpy of fusion, as a function of storage period, varied between the analyzed samples.

The results from rheological analyses (Figures 2b and 3b) showed that both doughs and NCFs (at two concentrations) followed the Power Law Model ($\eta(Pa*s)=k\gamma(s^{-1})^{n-1}$), with correlation coefficients between 0.947 and 0.989, and consistency coefficient (k) values

Cuadro 2. Análisis térmico de retrogradación de masas y harinas de maíz nixtamalizado (HMN)†.
Table 2. Thermal analysis of retrogradation of doughs and nixtamalized corn flour (NCF)†.

Muestra	Tiempo de almacenamiento (h)					
	24		48		72	
	T_p (ºC)	ΔH (J/g)	T_p (ºC)	ΔH (J/g)	T_p (ºC)	ΔH (J/g)
Masa testigo	55.6 ± 0.2^{a}	2.5 ± 0.4^{a}	56.1 ± 0.6^{a}	4.1 ± 0.1^{a}	56.3 ± 0.4^{a}	5.0 ± 0.1^{a}
Masa:A	51.6 ± 0.4^{b}	1.0 ± 0.03^{b}	53.9 ± 0.7^{b}	3.3 ± 0.1^{b}	55.9 ± 0.6^{a}	5.5 ± 0.2^{a}
B	52.1 ± 0.6^{b}	4.8 ± 0.7^{c}	51.8 ± 0.4^{c}	5.9 ± 0.6^{c}	51.3 ± 0.6^{b}	6.1 ± 0.4^{a,c}
C	52.3 ± 0.5^{b}	2.0 ± 0.1^{a}	53.6 ± 0.2^{b}	4.5 ± 0.3^{a}	54.0 ± 0.6^{ac}	6.3 ± 0.4^{a,c}
D	53.0 ± 0.3^{b,c}	1.6 ± 0.3^{b}	53.2 ± 0.6^{b}	2.1 ± 0.0^{d}	53.2 ± 0.5^{c}	3.5 ± 0.2^{b}
E	54.3 ± 0.9^{c}	4.6 ± 0.4^{c}	55.2 ± 0.6^{a}	5.9 ± 0.3^{c}	55.6 ± 0.5^{a}	6.9 ± 0.5^{c}
F	51.8 ± 0.3^{b}	2.1 ± 0.3^{a}	52.0 ± 0.4^{c}	4.4 ± 0.5^{a}	53.4 ± 0.4^{c}	4.7 ± 0.4^{a,b}
G	56.3 ± 0.0^{d}	2.0 ± 0.0^{a,d}	56.6 ± 0.8^{a}	3.2 ± 0.1^{b}	56.6 ± 2.8^{a}	5.3 ± 0.6^{a,b}
H	51.4 ± 1.2^{e}	1.1 ± 0.2^{b}	55.0 ± 1.0^{a}	4.1 ± 0.2^{a}	55.4 ± 0.6^{a}	6.0 ± 0.2^{a,c}
I	53.3 ± 0.9^{b,f}	2.4 ± 0.0^{a}	55.4 ± 0.9^{a}	4.6 ± 0.1^{a,e}	55.4 ± 0.0^{a}	5.3 ± 0.1^{a}
J	53.5 ± 1.0^{b,e}	1.7 ± 0.1^{d}	56.0 ± 0.8^{a}	5.0 ± 0.0^{e}	56.4 ± 1.0^{a}	5.7 ± 0.8^{a,c}
HMN: A	53.3 ± 1.0^{b,c}	1.8 ± 0.2^{d}	54.1 ± 0.3^{b}	4.2 ± 0.1^{a}	54.2 ± 0.6^{a,c}	6.2 ± 0.8^{a,c}
B	51.1 ± 0.2^{b}	4.2 ± 0.5^{c}	51.8 ± 0.2^{c}	4.5 ± 0.3^{a,e}	52.9 ± 0.9^{b,c}	5.8 ± 0.6^{a,c}

† Valores con la misma letra dentro de las columnas no son significativamente diferentes (Tukey, p=0.05).
T_p = temperatura de pico; DH = entalpía de retrogradación.

de almacenamiento. Este incremento fue más evidente con la entalpía de fusión. Resultados similares han sido obtenidos por Jouppila *et al*. (1996). La recristalización del almidón gelatinizado (por ejemplo, el material amorfo) ocurre como un proceso que depende del tiempo y la temperatura; de la misma manera, el contenido de humedad afecta la velocidad y la magnitud del fenómeno de recristalización (Miles *et al*., 1985). Durante la elaboración de las tortillas se adiciona agua a las HMN para hacer la masa pero, como se mencionó, las HMN retienen más agua que las masas de tortillerías, produciendo más puentes de hidrógeno entre las cadenas de almidón, lo que incrementa la retrogradación. Además, durante la retrogradación se desarrollan cristales imperfectos a partir de la reasociación de la amilosa y la amilopectina (Paredes-López *et al*., 1994). Jouppila *et al*. (1996) reportan que la perfección de los cristales es una función directa de la temperatura y el tiempo de almacenamiento. El grado de gelatinización fue diferente entre las masas y las HMN. Por tanto, el incremento en Tp y la entalpía de fusión, como una función del tiempo de almacenamiento, varió entre las muestras analizadas.

Los resultados del análisis reológico (Figuras 2b y 3b) mostraron que las masas y HMN (a las dos concentraciones estudiadas) siguieron el modelo de la ley de la potencia ($\eta(Pa*s)=k\gamma(s^{-1})^{n-1}$), con coeficientes de correlación entre 0.947 y 0.989, y valores del coeficiente de consistencia (k) mayores para la concentración de 15 % de sólidos, los cuales sí fueron diferentes ($p\leq0.05$) para las masas y las HMN, ya que éstas últimas mostraron los valores más altos en el caso de la concentración del 15 % de sólidos, no así para las muestras estudiadas con 5 %, en donde los valores de k fueron muy similares ($p>0.05$). En el caso del índice de comportamiento de flujo (n), los

greater for the 15 %-solids concentration. At this concentration, k values were different ($p\leq0.05$) between doughs and NCFs, since the latter showed the highest values at a concentration of 15 % of solids, but not for the samples studied under 5 %-solid concentration, in which k values were very similar ($p\leq0.05$). Regarding the flow behavior index (n), its values were not different ($p\leq0.05$) between samples from the two concentrations studied (between 0.51 and 0.78), showing a trend towards a newtonian behavior.

Figure 2 shows the rheological behavior for some of the samples studied. Figure 2a suggests that the samples showed a non-newtonian behavior of the pseudoplastic type (indicating that fluid viscosity decreases when deformation, or shear rate increases; Muller, 1973), without finding statistical differences ($p>0.05$) at low shear rates. However, at high shear rates, the graph line for the HMN A was above the graph line for commercial dough E ($p\leq0.05$). This indicates that HMN A underwent a treatment higher in severity during its elaboration; showing therefore higher stickiness, a result that coincides with the results from the chemical analysis and of WRC. Figure 2b shows a decrease in viscosity upon increasing the shear rate, corroborating the pseudoplastic behavior. This means that the fluid becomes less viscous when its mixing or transporting rate increases. The comparison of one sample, studied at two concentrations, is shown in Figure 3. Plotting of shear stress vs. shear rate (Figure 3a) shows that, at low shear rates, there were no differences between the two concentrations. Differences showed up at higher shear rates ($p\leq0.05$), indicating that, with 5 % of solids, the trend is toward a newtonian behavior, as observed in Figure 3b, where viscosities were smaller within the whole shear rate interval.

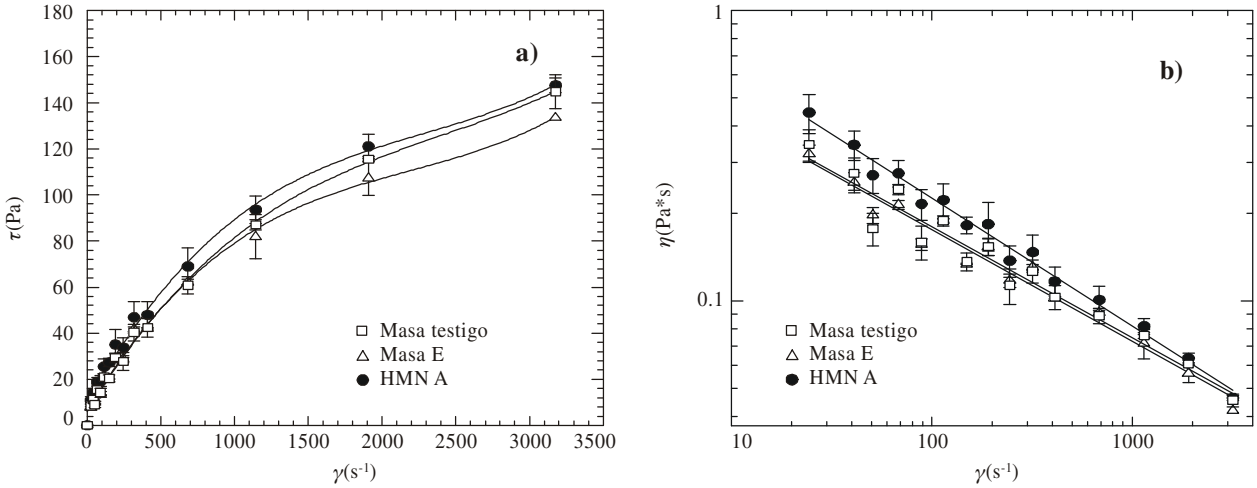

Figura 2. Curva de flujo para masas y harina de maíz nixtamalizado. a) Esfuerzo de corte *vs* velocidad de deformación; b) Viscosidad *vs* velocidad de deformación.

Figure 2. Rheological behavior for doughs and nixtamalized corn flour. a) Shear stress *vs* shear rate; b) Viscosity *vs* shear rate.

valores no fueron diferentes ($p>0.05$) entre las muestras para las dos concentraciones estudiadas (entre 0.51 y 0.78), con una tendencia hacia un comportamiento newtoniano.

En la Figura 2 se presentan los reogramas para algunas de las muestras estudiadas. En la Figura 2a se observa que las muestras siguieron un comportamiento no-newtoniano del tipo pseudoplástico (lo cual indica que la viscosidad del fluido disminuye al aumentarse la velocidad de deformación o de cizalla; Muller, 1973), sin encontrarse diferencias estadísticas significativas ($p>0.05$) a bajas velocidades de deformación. Sin embargo, a altas velocidades de deformación, la gráfica para la HMN A está por arriba de la masa comercial E ($p<0.05$), lo que indica que la HMN A sufrió un tratamiento más severo durante su elaboración, presentando una mayor adhesividad, lo cual coincide con los resultados del análisis químico y de CRA. La Figura 2b muestra una disminución de la viscosidad al aumentar la velocidad de deformación, lo cual corrobora el comportamiento pseudoplástico, esto quiere decir que el fluido se hace menos viscoso cuando aumenta la velocidad a la que se está mezclando o transportando. La comparación de una muestra a las dos concentraciones estudiadas se presenta en la Figura 3. La gráfica del esfuerzo de corte contra la velocidad de deformación (Figura 3a) muestra que a bajas velocidades de corte no se presentaron diferencias entre las dos concentraciones estudiadas; para valores más altos hubo diferencias ($p\leq0.05$), lo cual indica que con 5% de sólidos la tendencia es hacia un comportamiento newtoniano, como se observa en la Figura 3b, donde las viscosidades fueron menores en todo el intervalo de velocidades de deformación.

Conclusions

Differences in processing conditions and methods between doughs and NCFs affected significantly their chemical characteristics and physicochemical properties. However, the processing and storage of nixtamal and dough in tortillerías would explain the differences found between doughs; because each tortillería has different conditions for nixtamalization that many times depend on professional experience or family tradition. Soluble carbohydrates, WRC, and gelatinization temperature and enthalpy showed different values between doughs and NCFs. Furthermore, physicochemical properties are associated with starch functionality in products like tortillas. The rheological study indicated that NCFs have a more severe treatment, because they showed the highest viscosity values.

—End of the English version—

Conclusiones

Las diferencias en las condiciones y métodos de procesamiento entre las masas y las HMN afectaron significativamente sus características químicas y propiedades fisicoquímicas. Sin embargo, el procesamiento y almacenamiento del nixtamal y la masa en las tortillerías podría explicar las diferencias encontradas entre las masas, porque cada tortillería varía las condiciones para la nixtamalización, que muchas veces depende de la experiencia profesional o de la tradición familiar. Particularmente, los carbohidratos solubles, la CRA, la temperatura y

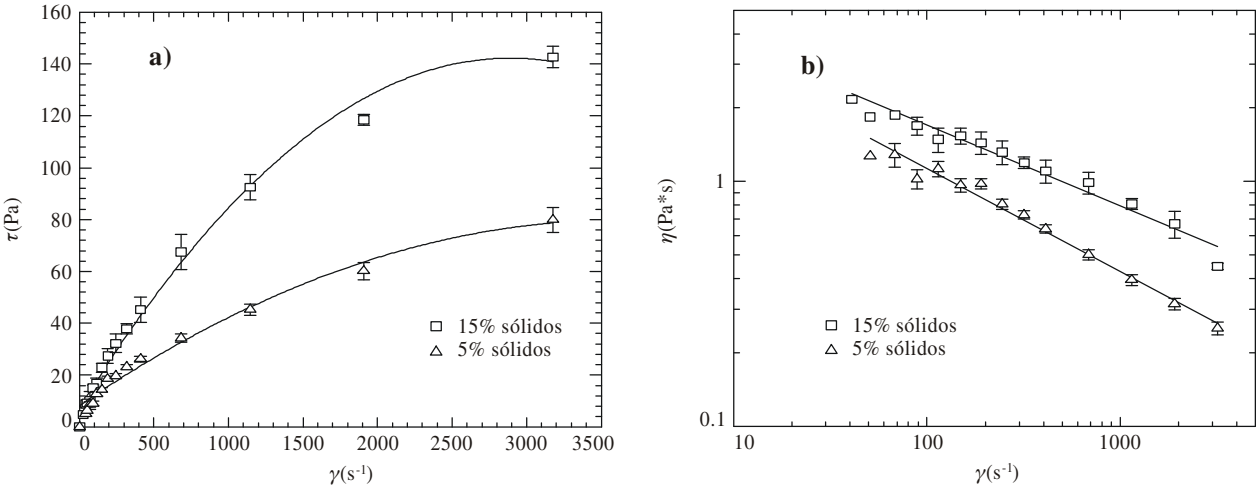

Figura 3. Curva de flujo para masa a dos diferentes concentraciones. a) Esfuerzo de corte *vs* velocidad de deformación; b) Viscosidad *vs* velocidad de deformación.

Figure 3. Rheological behavior for dough at two concentrations. A) Shear stress *vs* shear rate; b) Viscosity *vs* shear rate.

entalpía de gelatinización mostraron diferentes valores entre las masas y las HMN. Además, las variables fisicoquímicas están asociadas con la funcionalidad del almidón en productos como las tortillas. En el estudio reológico se encontró que las HMN tienen un tratamiento más severo por los valores más altos de viscosidad encontrados.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo del CONACYT y de la CGPI-IPN (clave 200098). Se agradece el apoyo técnico de la Tec. Teresa Rodríguez Díaz y del IBQ. Arnoldo Sánchez López.

Literatura Citada

Almeida-Dominguez, H. D., M. Cepeda, and L. Rooney. 1996. Properties of commercial nixtamalized corn flour. Cereal Foods World 41: 624-630.

AACC. American Association of Cereal Chemists. 2000. Approved Methods of the AACC. St. Paul, MN.

AOAC. American Organization of Analytical Chemists. 1990. Official Methods of Analysis. Washington, DC. pp: 777.

Bryant, C. M., and B. R. Hamaker. 1997. Effect of lime on gelatinization of corn flour and starch. Cereal Chemistry 74: 171-175.

Campus-Baypoli, O. N., E. C. Rosas-Burgos, P. I. Torres-Chávez, B. Ramírez-Wong, and S. O. Serna-Saldívar. 1999. Physicochemical changes of starch during maize tortilla production. Starch/Starke 51: 173-177.

Dubois, M., K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers, and F. Smith. 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Anal. Chem. 28: 350-356.

Figueroa, J. D., C. J. Gónzalez-Hernández, G. Arámbula Villa y E. Morales Sánchez. 1997. Tecnologías ecológicas para la producción de tortilla. Avance y Perspectiva 16: 363-374.

Fox, E., K. Shotton, and C. Ulrich. 1995. Sigma-Stat: Manual del Usuario, versión 2.0 for Windows 95, NT and 3.1. Editorial Sandel Scientific Co. USA. pp: 9:36-9:40.

Gómez, M. H., L. W. Rooney, R. D. Waniska, and R. L. Pflugfelder. 1987. Dry corn masa flours for tortilla and snack food production. Cereal Foods World 32: 372-377.

Gómez, M. H., R. D. Waniska, and L. W. Rooney. 1991. Starch characterization of nixtamalized corn flour. Cereal Chem. 68: 578-582.

Jouppila, K., J. Kansikas, and Y. H. Roos. 1996. Formation of crystallinity in gelatinized corn starch. Paper 89D-11, Institute of Food Technologist Annual Meeting, New Orleans, LO.

Miles, M. J., V. J. Morris, P. D. Orford, and S. D. Ring. 1985. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. Carbohydr. Res. 135: 271-281.

Muller, H. G. 1973. Introducción a la Reología de Alimentos. Editorial Acribia, Zaragoza, España. pp: 76-83.

Paredes-López, O., L. A. Bello-Pérez, and M. G. López. 1994. Amylopectin: structural, gelatinization and retrogradation studies. Food Chem. 50: 411-418.

Pflugfelder, R. L., L. W. Rooney, and R. D. Waniska,. 1988. Dry matter losses in commercial corn masa production. Cereal Chem. 65: 262-266.

Rooney, L. W., and E. L. Suhendro. 1999. Perspectives on nixtamalization (alkaline cooking) of maize for tortillas and snacks. Cereal Foods World 44: 466-470.

Yau, J. C., R. D. Waniska, and L. W. Rooney.1994. Effects of food additives on storage stability of corn tortillas. Cereal Foods World 39: 396-402.